

## 明 細 書

### 接触気相酸化反応の反応ガス供給方法

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、被酸化原料と分子状酸素含有ガスとを混合し、接触気相酸化反応器に供給して接触気相酸化反応させる方法において、接触気相酸化反応器入り口ガスの組成を変更する場合、安全に、且つ、製造プロセスの能力を最大限に引き出すことが可能な反応ガス供給方法に関する。

#### 背景技術

- [0002] 従来より、被酸化原料と分子状酸素含有ガスを混合し、その混合ガスを反応器に供給して接触気相酸化反応を行なう方法が知られている。例えば、イソブチレンと酸素を反応させてメタクロレインを製造する方法や、メタクロレインと酸素を反応させてメタクリル酸を製造する方法がある(特開2002-356450号公報参照)。
- [0003] 被酸化原料と分子状酸素含有ガスとを混合し接触気相酸化反応を行う場合、大部分のものは被酸化原料と分子状酸素の組み合わせの組成の範囲内において、特有の爆発範囲が存在する。ここで、爆発範囲とは、被酸化原料と酸素が反応により爆発する可能性がある組成の範囲を意味する。なお、爆発範囲は燃焼範囲とも呼ばれる。
- [0004] 一方、例えばイソブチレンやメタクロレインを被酸化原料とし、メタクロレインやメタクリル酸を製造する接触気相酸化反応の場合、触媒に還元雰囲気を与えないことが触媒寿命の観点から重要なので、接触気相酸化反応器の入り口ガスの組成は爆発範囲の外ではあるが近くであることが多い。
- [0005] そして、従来技術においては、変更しない固定点としての濃度組成に関しては安全性を考慮して設定されているものの、操作を継続しながら必要に応じて特に濃度組成を変更しようとする場合、その変更途中の組成に関しても安全性を確保する方法については何ら明らかにされていなかった。

#### 発明の開示

- [0006] 本発明の目的は、爆発範囲の近くの組成で反応させる場合にあっても、安全に、且

つ、製造プロセスの能力を最大限に引き出す様な組成条件の変更が可能となる、接触気相酸化反応の反応ガス供給方法を提供することにある。

[0007] 本発明は、少なくとも被酸化原料と分子状酸素含有ガスとを混合し、接触気相酸化反応器に供給する、接触気相酸化反応の反応ガス供給方法において、接触気相酸化反応器の入り口ガスの組成を、該入り口ガス中の被酸化原料の濃度と分子状酸素の濃度をプロットして表される組成A点[被酸化原料の濃度 $R(a)$ 、酸素の濃度 $O(a)$ ]から、組成B点[被酸化原料の濃度 $R(b)$ 、酸素の濃度 $O(b)$ ]に変更する際に[ただし、組成A点および組成B点は被酸化原料と酸素が反応により爆発する可能性がある範囲(爆発範囲)外の組成であり、かつ $R(a) \neq R(b)$ 、 $O(a) \neq O(b)$ である。]、組成A点から組成B点への変更の際の途中の組成が爆発範囲外となるように、被酸化原料の供給量および分子状酸素含有ガスの供給量を調整することを特徴とする接触気相酸化反応の反応ガス供給方法である。

[0008] 本発明においては、入り口ガスの組成を、最初の組成A点から目的組成B点に変更する際に、プロット上の最短距離(すなわちプロット上のA点とB点を結ぶ直線)で変更するのではなく、途中の組成が爆発範囲外となるよう、特に爆発範囲に組成が近づかないよう迂回して変更すべく、それらの供給量を調整する。これにより、安全に反応条件を変更でき、且つ、製造プロセスの能力を最大限に引き出すことができる。すなわち本発明によれば、爆発範囲の近くの組成で反応させる場合にあっては、安全に、且つ、製造プロセスの能力を最大限に引き出す様な、安全な組成条件の変更が可能となる。

#### 図面の簡単な説明

[0009] [図1]接触気相酸化反応器の入り口ガス中の被酸化原料と酸素の組成をプロットしたグラフである。

[図2]接触気相酸化反応器の入り口ガス中の被酸化原料と酸素の組成をプロットしたグラフである。

[図3]接触気相酸化反応器の入り口ガス中の被酸化原料と酸素の組成をプロットしたグラフである。

[図4]接触気相酸化反応器の入り口ガス中の被酸化原料と酸素の組成をプロットした

グラフである。

[図5]特定のプログラムを使用したコンピューターの処理動作を示すフローチャートである。

[図6]接触気相酸化反応器の入り口ガス中の被酸化原料と酸素の組成をプロットしたグラフである。

[図7]実施例1(および比較例1)における接触気相酸化反応器の入り口ガス中の被酸化原料と酸素の組成をプロットしたグラフである。

[図8]実施例2(および比較例2)における接触気相酸化反応器の入り口ガス中の被酸化原料と酸素の組成をプロットしたグラフである。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0010] 少なくとも被酸化原料と分子状酸素含有ガスとを混合し、接触気相酸化反応器に供給する接触気相酸化反応の反応ガス供給方法において、接触気相酸化反応における反応組成の変更は、運転負荷の増減に伴い発生する。
- [0011] 接触気相酸化反応器を使用する製造プロセスは、通常は、反応生成物の捕集工程を有する。したがって、一般的には、目的の接触気相酸化反応器入り口ガスの組成を得るために、その捕集工程からの排出ガスを接触気相酸化反応器入り口ガスの一部として供給する。また、この排出ガスを用いるほかにも、不活性ガスである窒素や水蒸気、もしくはその排出ガスを燃焼した後に得られるガスを投入し、目的の入り口ガスの組成を得ることもできる。
- [0012] これらガスの供給量は、プロセスを通過するガスの総量に対する割合が大きい場合が多い。したがって、このような製造プロセスにおいて同じ規模の設備でより大きな製造能力(高生産性)を出すために、接触気相酸化反応器の入り口ガスの組成を一定として、被酸化原料と酸素の気相酸化反応器への投入量を増やすことは、得策ではない。なぜならば、接触気相酸化反応器入り口ガスの組成を一定とするためには、前述した捕集工程からの排出ガス等の投入量をも増やすことになり、結果として接触気相酸化反応器を含む製造プロセス全体を通過する総ガス量が必要以上に増大し、能力限界を早めに迎えてしまうからである。
- [0013] このため、被酸化原料と分子状酸素含有ガスとを混合し、接触気相酸化反応器に

供給する反応において、通常、反応器に対する運転負荷(生産性)の増減は、入り口ガスの組成を変更することになり、その組成変更は効率的で経済的な製造プロセスの運営のために必要なことで、安全に行わなければならない。本発明は、このような場合において非常に有用な方法である。

[0014] 本発明は、被酸化原料と酸素が爆発範囲を持つ反応に一般的に適用可能である。被酸化原料としては、例えば、プロピレン、イソブチレン、第3級ブチルアルコール、アクロレイン、メタクロレイン等が挙げられる。特に、被酸化原料がイソブチレン、第3級ブチルアルコール、メタクロレインである場合に適用するのが有用である。本発明においては、接触気相酸化反応容器に導入する直前のガス組成を変更する際に、この被酸化原料の供給量および分子状酸素含有ガスの供給量を爆発範囲を考慮しながら調整する。

[0015] 特に本発明においては、前記組成A点から前記組成B点への変更の際の途中の組成が爆発範囲外となるように、被酸化原料の供給量および分子状酸素含有ガスの供給量のうち、爆発範囲から離れる方向に一方の供給量を先に増加または減少させて調整し、次いで該組成B点に到達するように他方の供給量を増加または減少させて調整することが好ましい。以下、図1および図2を用いて、この好適な実施形態について説明する。

[0016] 図1は、接触気相酸化反応器の入り口ガス中の被酸化原料と酸素の組成をプロットしたグラフである。図中、縦軸は入り口ガス中の酸素濃度(%)を表し、横軸は入り口ガス中の被酸化原料濃度(%)を表す。曲線の上側範囲として示す爆発範囲は、被酸化原料と酸素の組成比率がその範囲に入ると爆発の可能性があることを示す範囲である。被酸化原料と酸素から接触気相酸化反応により製品を合成するような場合は、この範囲を避けて反応器入り口ガスの組成を決める。

[0017] 先に述べたように、特に、イソブチレン、第3級ブチルアルコールやメタクロレイン等を被酸化原料とし、メタクロレインやメタクリル酸を製造する接触気相酸化反応の場合、触媒に還元雰囲気を与えないことが触媒寿命の観点から重要なので、接触気相酸化反応器の入り口ガスの組成は爆発範囲の外ではあるが、近くであることが多い。例えば、イソブチレンと酸素から接触気相酸化によりメタクロレインを合成する場合、図1

中のAの点の様に爆発範囲の外ではあるが、近くで通常負荷の運転をする。

[0018] 通常負荷(通常の生産性)での運転の場合、図1中、A点で表現されるような入り口ガス組成で運転される。次に、通常負荷以上の運転が必要となった場合、図1中のB点の方向に、すなわち、入り口ガス中の被酸化原料および酸素の濃度が大きくなる方向に、運転負荷を上げていく。A点からB点への入り口ガス組成の変更は一般的には点線のような道筋を通る場合が多いが、このようなやり方では必要以上に爆発範囲に近づき、計器の狂い等の様々なプロセスの条件の変動の影響で、爆発範囲に入ってしまうようなことも考えられ、安全な方法とは言い難い。また実際上も、この道筋を通すことは、酸素源である酸素ガスもしくは空気等の分子状酸素含有ガスの供給量と、被酸化原料の供給量を同時に変化(増加)させることになり、この点線上を爆発範囲側に近づかないように条件変更を行うのは難しい。

[0019] そこで、図1に示す例においては、まず、A点から、被酸化原料と分子状酸素含有ガスの供給量の内、被酸化原料の供給量のみを増加し、入り口ガス組成をb点に移動させる。このb点において、被酸化原料濃度は当然A点よりも増加するが、酸素濃度の方はA点よりも若干減少しており、A点から中継点b点へ向かう実線は傾いている。これは、被酸化原料の供給量を増加した結果、入り口ガス全体からみた酸素の割合が相対的に低くなったからである。この後、b点から、被酸化原料と分子状酸素含有ガスの供給量の内、分子状酸素含有ガスの供給量のみを増加し、入り口ガス組成を目的のB点に移動させる。ここで、b点からB点へ向かう実線が傾いているのは、前述の理由と同様に、分子状酸素含有ガスの供給量を増加した結果、入り口ガス全体からみた被酸化原料の割合が相対的に低くなったからである。以上のような手法により、点線で表される組成の変更の経路に比べ、危険性は減少し、安全な入り口ガス組成の変更が可能となる。

[0020] 次に、運転負荷の減少が必要になった場合の例を、図2を用いて説明する。図2は、図1と同様に、接触気相酸化反応器の入り口ガス中の被酸化原料と酸素の組成をプロットしたグラフである。この例においては、図2中のA点からB点の方に組成を変更することが、運転負荷を下げていくことに相当する。A点からB点への入り口ガス組成の変更は一般的には点線のような道筋を通る場合が多いが、このようなやり方では

前述したように必要以上に爆発範囲に近づいてしまう。そこで、図2に示す例においては、まず、A点から、被酸化原料と分子状酸素含有ガスの供給量の内、分子状酸素含有ガスの供給量のみを減少し、入り口ガス組成を中継点b点に移動させる。この後、b点から、被酸化原料と分子状酸素含有ガスの供給量の内、被酸化物の供給量のみを減少し、入り口ガス組成を目的のB点に移動させる。以上のような手法により、点線で表される組成の変更の経路に比べ、危険性は減少し、安全な入り口組成の変更が可能となる。なお、A点からb点へ向かう実線およびb点からB点へ向かう実線が傾いている理由は、図1の場合と同様である。

- [0021] 次に、最も低い爆発限界酸素濃度に該当する被酸化原料濃度が存在する場合、その被酸化原料濃度を越えての組成の変更を除く例について説明する。例えば、イソブチレンやメタクロレインを被酸化原料とした場合、少なくとも被酸化原料と分子状酸素含有ガスとを混合して接触気相酸化反応器に供給する接触気相酸化反応において、一般的に、爆発範囲は、最も低い爆発限界酸素濃度を有する。
- [0022] 図3は、図1や図2と同様に、接触気相酸化反応器の入り口ガス中の被酸化原料と酸素の組成をプロットしたグラフである。本発明で言う「最も低い爆発限界酸素濃度」に相当する被酸化原料濃度とはC点のような極小値の組成点における被酸化原料濃度のことを言う。例えば、このC点の様な組成点を超えて、A点からB点へ組成を直接変更しようとする、爆発範囲を避けることが出来ない。このような場合、最も低い爆発限界酸素濃度に相当する被酸化原料濃度で、且つ、最も低い爆発限界酸素濃度よりわずかに低い酸素濃度を組成とするC'点のような爆発範囲外の点の中継点として採用する。この点を利用し、まずA点からC'点への組成変更を上述の手法に乗っ取って行い、次にC'点からB点への組成変更を同様に上述の手法に乗っ取って行うことにより、安全な組成の変更が可能となる。
- [0023] このような図3に示した例は、要するに最も低い爆発限界酸素濃度の組成C点[被酸化原料の濃度 $R(c)$ 、酸素の濃度 $O(c)$ 、ただし、 $O(c) < O(a)$ 、 $O(c) < O(b)$ であり、かつ $R(b) > R(c) > R(a)$ 、または、 $R(a) > R(c) > R(b)$ である。]が存在する場合、組成A点から組成B点への変更の際の途中で組成C'点[被酸化原料の濃度 $R(c')$ 、酸素の濃度 $O(c')$ 、ただし $R(c') = R(c)$ 、 $O(c') < O(c)$ である。]を通るように

被酸化原料の供給量および分子状酸素含有ガスの供給量を調整する例である。本発明においては、このような実施形態も好ましい。

- [0024] 次に、本発明においてより高い生産性を達成することを主眼とした態様を、図4を用いて説明する。この図4は図1〜図3と同様に、接触気相酸化反応器の入り口ガス中の被酸化原料と酸素の組成をプロットしたグラフである。図4中のD点は、標準の生産性すなわち通常負荷での操作時における反応器入口ガス組成を示している。またE点は、より高い生産性で操作するときの入口ガス組成を示している。またe点は、前述した図1の態様と同様の中継点を示している。さらに、D点およびE点の周りの点線で示した円は、実際の操業設備や運転状態で変動し得る組成範囲を定性的に示している。この円の半径の大きさは、制御系統の精度や実際の組成を監視する計器や分析機器の精度により決定される。
- [0025] 上述した接触気相酸化反応においては、酸化反応に使用する触媒の寿命の観点等から、原料ガス組成変更にあたり還元性雰囲気にならぬよう操作する必要がある。還元性雰囲気を避ける為には、原料ガス中の酸素と被酸化原料のモル比を維持または酸素のモル比高くすることが好ましい。このモル比は、図4においては直線DEの勾配に相当する。そして、図4に示すように直線DEの延長線は、爆発範囲に入る。
- [0026] 実際の操業では、点線で示した円の範囲で組成が振れることを配慮する必要がある。両濃度を増加させていく際のE点の上限は、そのE点の周りの点線で示した円が爆発範囲に接する点となる。一方、この円の半径は、制御系統の精度や実際の組成を監視する計器や分析機器の精度により小さくすることができる。特に本発明においては、反応ガス入り口組成をCRT等のディスプレイにより常時監視し、望ましくは異常接近時に自動停止機構と連動させておく方法等により、その円の半径を小さくでき、その結果、更に高濃度であるE'点の組成を安全に採用でき、より高い生産性を達成することができる。すなわち、本発明においては、爆発範囲と現時点の組成点を図1〜4の如くディスプレイ上に表示して、爆発範囲と組成点の関係を常時監視することが、高い生産性を達成する点において非常に好ましい態様である。
- [0027] このような態様は、コンピューターを、特に、爆発範囲をディスプレイに表示する手段と、接触気相酸化反応器の入り口ガス中の被酸化原料の濃度の測定値と酸素の

濃度の測定値とをプロットして表される組成点を爆発範囲と共にディスプレイに表示する手段として機能させるプログラムを使用することにより、好適に実施できる。

[0028] 図5は、このようなプログラムを使用したコンピューターの処理動作を示すフローチャートである。まず、使用する特定被酸化原料と酸素の爆発範囲のデータに基づき、その爆発範囲をディスプレイ上に表示する(501)。ここで、爆発範囲のデータは使用者が新たに入力するデータであってもよいし、既知データとして予めプログラムまたはコンピュータのメモリに格納されたデータであってもよい。次いで、接触気相酸化反応器の入り口ガスにおける被酸化原料の濃度(R)と酸素の濃度( $O_2$ )の測定手段より、逐次、現時点の測定値(R, $O_2$ )を受信する(502)。そして、その測定値(R, $O_2$ )の座標を求め(503)、現時点での組成点を、上述の爆発範囲と共にディスプレイ上に表示する(504)。このディスプレイ表示は、接触気相酸化反応の操作の終了まで継続する(505)。

[0029] 以上、本発明の各実施形態について説明したが、本発明はこれらに限定されるものではない。例えば、以上の各実施形態においては、被酸化原料と分子状酸素含有ガスの供給量を別々に増減させる例を説明したが、爆発範囲外となるように調整できるのであれば、両方を一緒に変動させてもよい。

[0030] また例えば、以上の各実施形態においては、組成A点から組成B点への単純な変更のみについて説明したが、大きな条件変更を行う必要が有る場合は、上述したような各実施形態の手法を複数回繰返し行うこともできる。すなわち、例えば図1に示した方法を三回繰返すこと、すなわち図6に示すようにb1、b2、b3、b4、b5の五つの中継点を経て、目的とするB点へ至らしめることも可能である。

[0031] 以下、実施例により、本発明を更に詳細に説明する。

[0032] <実施例1>

まず、実験設備を使用して、イソブチレン、酸素、窒素を種々の組成比率で混合し、爆発する組成点および爆発しない組成点の実験データを採った。この実験データを前記プログラムをインストールしたコンピューターに入力し、イソブチレンと酸素についての爆発範囲をディスプレイ上に表示できるように設定した。

[0033] 次いで、イソブチレンと酸素を反応させてメタクロレインを製造する製造プロセスに



において、イソブチレン、空気および捕集工程からの排出ガスを混合し、図7に示すように、イソブチレン濃度3.5vol%、酸素濃度11vol%に調整された混合ガス(A点)を酸化反応器入り口に供給した。捕集工程からの排出ガスは組成を調整するための希釈用ガスとして使用した。この状態から、希釈用ガスの供給量を変えず、運転負荷を、イソブチレン濃度4.5vol%、酸素濃度12vol%に変更した(B点)。この変更の際には、ディスプレイ上に図7に示すような爆発範囲と組成点のグラフを表示して監視しながら、最初にイソブチレン供給量を増加してイソブチレン濃度5.09vol%、酸素濃度10.82vol%(b点)まで変更し、次に空気供給量を増加してイソブチレン濃度4.5vol%、酸素濃度12vol%にして目的の負荷変更を行った。この負荷の変更は安全に行われ、図7中に示すように、爆発範囲に近づくことはなかった。

[0034] <実施例2>

まず、実験設備を使用して、メタクロレイン、酸素、窒素を種々の組成比率で混合し、爆発する組成点および爆発しない組成点の実験データを採った。この実験データを前記プログラムをインストールしたコンピューターに入力し、メタクロレインと酸素についての爆発範囲をディスプレイ上に表示できるように設定した。

[0035] 次いで、メタクロレインと酸素を反応させてメタクリル酸を製造する製造プロセスにおいて、メタクロレイン、空気および捕集工程からの排出ガスを混合し、図8に示すように、メタクロレイン濃度3.5vol%、酸素濃度9.65vol%に調整された混合ガス(A点)を酸化反応器入り口に供給した。捕集工程からの排出ガスは組成を調整するための希釈用ガスとして使用した。この状態から、希釈用ガスの供給量を変えず、運転負荷を、メタクロレイン濃度3vol%、酸素濃度9.23vol%に変更した(B点)。この変更の際には、ディスプレイ上に図8に示すような爆発範囲と組成点のグラフを表示して監視しながら、最初に空気供給量を減少してメタクロレイン濃度3.65vol%、酸素濃度9.17vol%(b点)まで変更し、次にメタクロレイン供給量を減少しメタクロレイン濃度3vol%、酸素濃度9.23vol%にして目的の負荷変更を行った。この負荷の変更は安全に行われ、図8中に示すように、爆発範囲に近づくことはなかった。

[0036] <比較例1>

実施例1と同様の製造プロセスにおいて、それぞれ、イソブチレン濃度3.5vol%、酸

素濃度11vol%に調整した(A点)。この状態から、希釈用ガスの供給量を変えることなく、イソブチレン供給量と空気供給量を同時に増加して、図7中の点線に沿うように、イソブチレン濃度4.5vol%、酸素濃度12vol%(B点)に組成を変更しようとした。しかし、組成変更の途中、X点付近で、組成が爆発範囲に入りそうになったので以降の作業を中止した。

[0037] <比較例2>

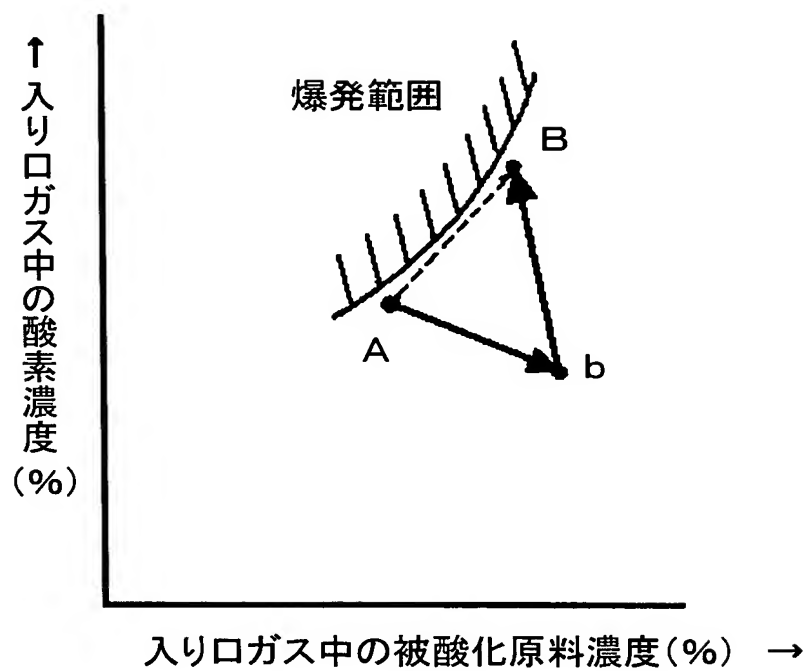
実施例2と同様の製造プロセスにおいて、それぞれ、メタクロレイン濃度3.5vol%、酸素濃度9.65vol%に調整した(A点)。この状態から、希釈用ガスの供給量を変えることなく、メタクロレイン供給量と空気供給量を同時に減少して、図8中の点線に沿うように、メタクロレイン濃度3vol%、酸素濃度9.23vol%(B点)に組成を変更しようとした。しかし、組成変更の途中、Y点付近で、空気供給量のふれが起こり、組成が爆発範囲に入りそうになったので以降の作業を中止した。

## 請求の範囲

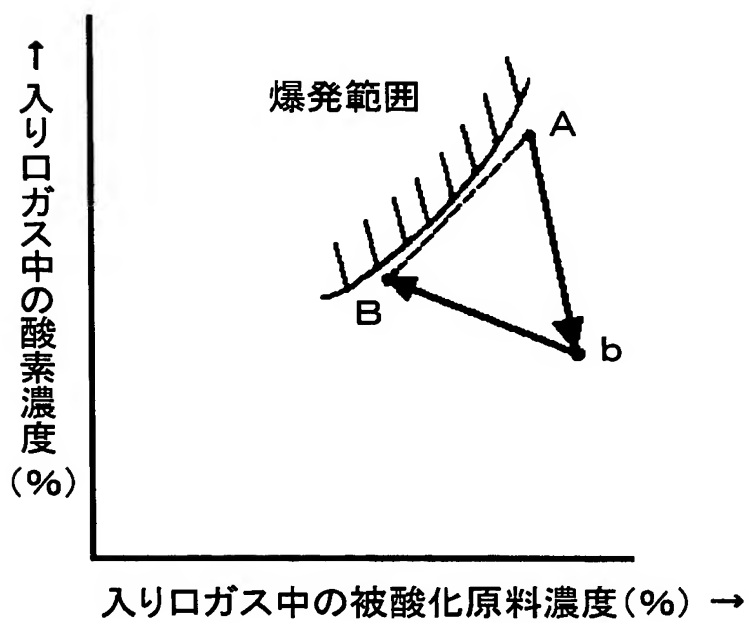
- [1] 少なくとも被酸化原料と分子状酸素含有ガスとを混合し、接触気相酸化反応器に供給する、接触気相酸化反応の反応ガス供給方法において、
- 接触気相酸化反応器の入りロガスの組成を、該入りロガス中の被酸化原料の濃度と酸素の濃度をプロットして表される組成A点[被酸化原料の濃度 $R(a)$ 、酸素の濃度 $O(a)$ ]から、組成B点[被酸化原料の濃度 $R(b)$ 、酸素の濃度 $O(b)$ ]に変更する際に[ただし、組成A点および組成B点は被酸化原料と酸素が反応により爆発する可能性がある範囲(爆発範囲)外の組成であり、かつ $R(a) \neq R(b)$ 、 $O(a) \neq O(b)$ である。]
- 、
- 組成A点から組成B点への変更の際の途中の組成が爆発範囲外となるように、被酸化原料の供給量および分子状酸素含有ガスの供給量を調整することを特徴とする接触気相酸化反応の反応ガス供給方法。
- [2] 前記組成A点から前記組成B点への変更の際の途中の組成が爆発範囲外となるように、被酸化原料の供給量および分子状酸素含有ガスの供給量のうち、爆発範囲から離れる方向に一方の供給量を先に増加または減少させて調整し、次いで該組成B点に到達するように他方の供給量を増加または減少させて調整する請求項1記載の反応ガス供給方法。
- [3] 爆発範囲のうち、最も低い爆発限界酸素濃度の組成C点[被酸化原料の濃度 $R(c)$ 、酸素の濃度 $O(c)$ 、ただし、 $O(c) < O(a)$ 、 $O(c) < O(b)$ であり、かつ $R(b) > R(c) > R(a)$ 、または、 $R(a) > R(c) > R(b)$ である。]が存在する場合、
- 組成A点から組成B点への変更の際の途中で、組成C'点[被酸化原料の濃度 $R(c')$ 、酸素の濃度 $O(c')$ 、ただし $R(c') = R(c)$ 、 $O(c') < O(c)$ である。]を通るように被酸化原料の供給量および分子状酸素含有ガスの供給量を調整する請求項1記載の反応ガス供給方法。
- [4] 被酸化原料と酸素が反応により爆発する可能性がある範囲(爆発範囲)と、接触気相酸化反応器の入りロガス中の被酸化原料の濃度と酸素の濃度をプロットして表される現時点の組成点とをディスプレイ上に表示して監視する請求項1記載の反応ガス供給方法。

- [5] 被酸化原料が、イソブチレン、第3級ブチルアルコールまたはメタクロレインである請求項1記載の反応ガス供給方法。
- [6] コンピューターを、少なくとも被酸化原料と分子状酸素含有ガスとを混合した場合に反応により爆発する可能性がある組成の範囲(爆発範囲)をディスプレイに表示する手段と、接触気相酸化反応器の入り口ガス中の被酸化原料の濃度の測定値と酸素の濃度の測定値とをプロットして表される組成点を前記爆発範囲と共に前記ディスプレイに表示する手段として機能させるためのプログラム。

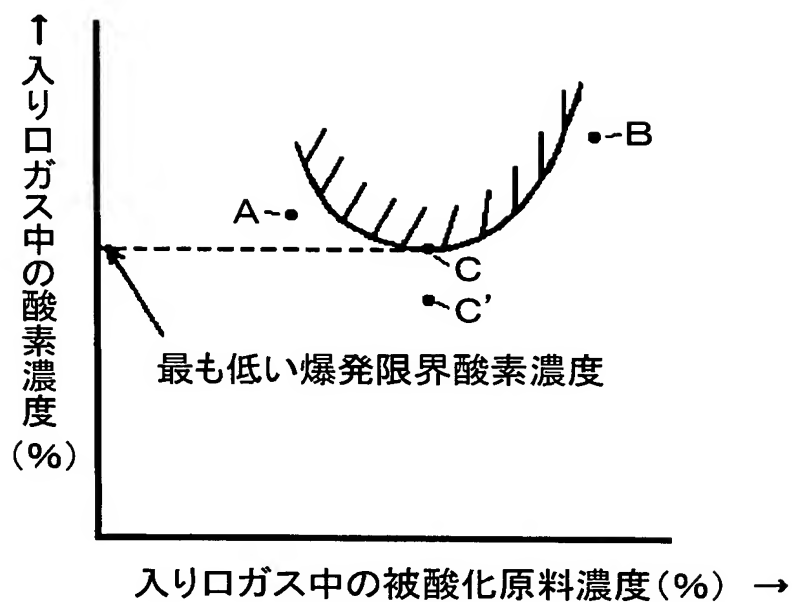
[図1]



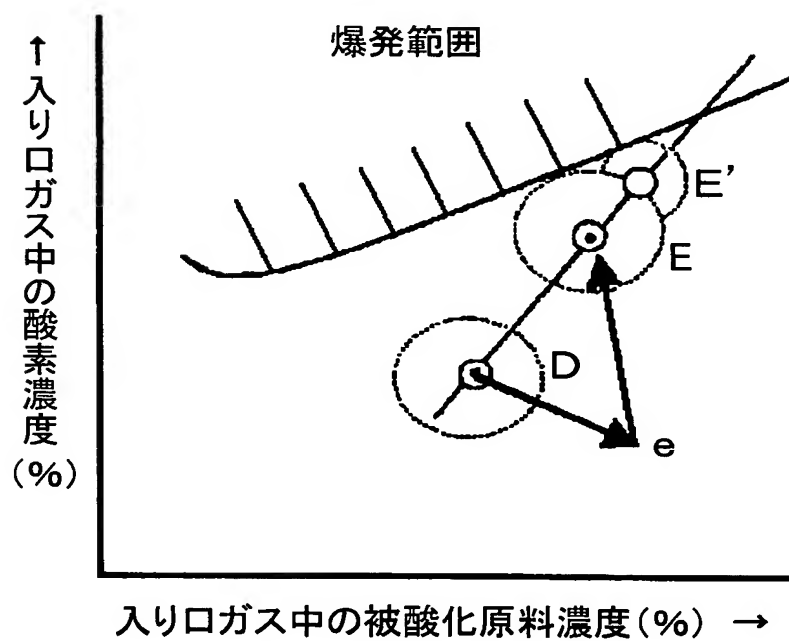
[図2]



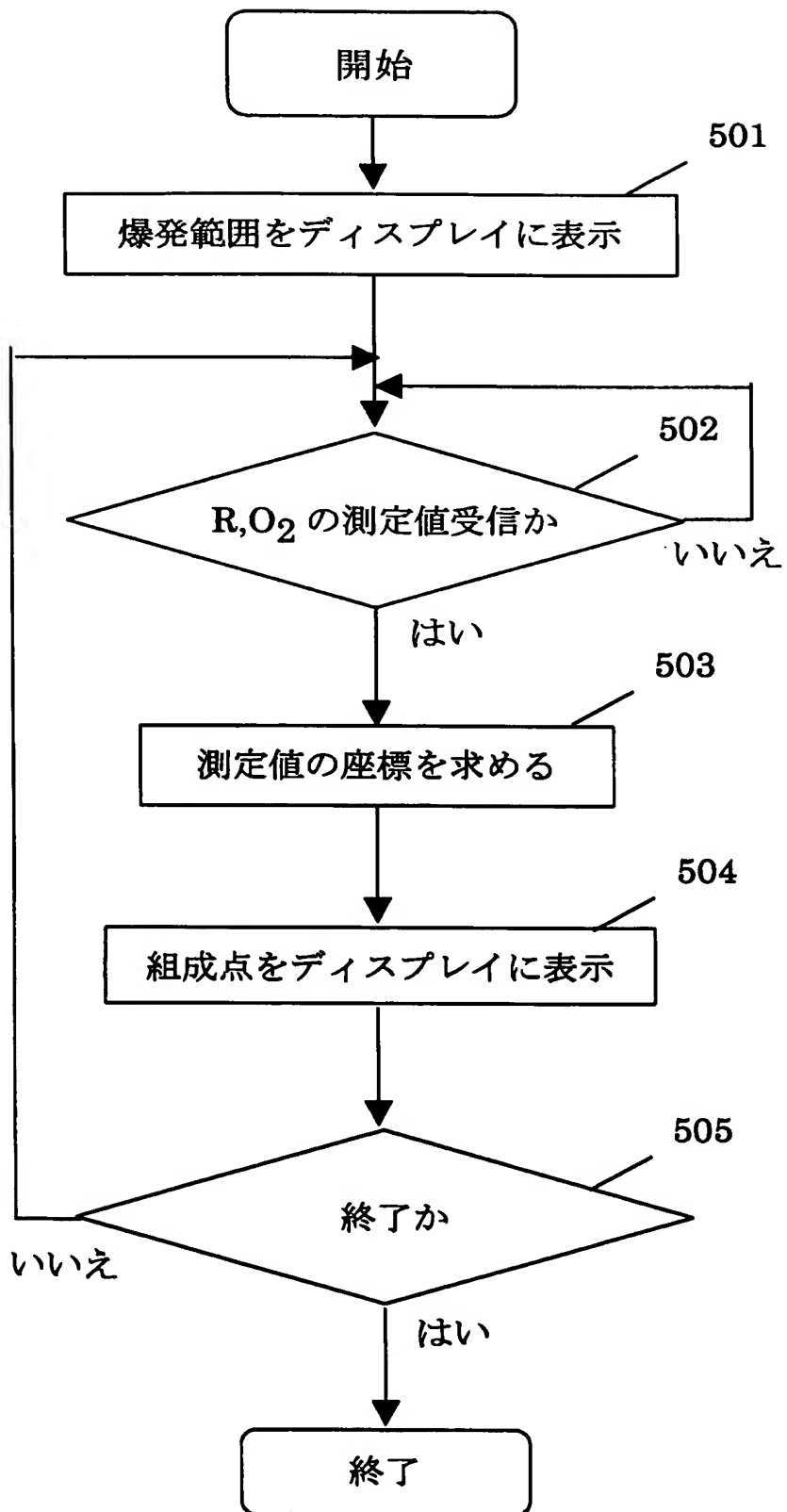
[図3]



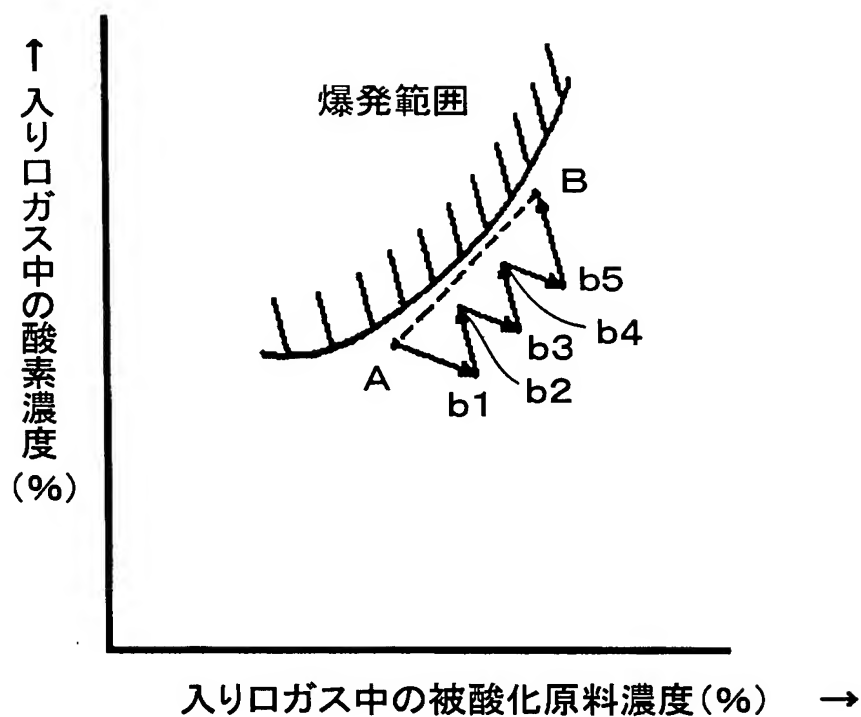
[図4]



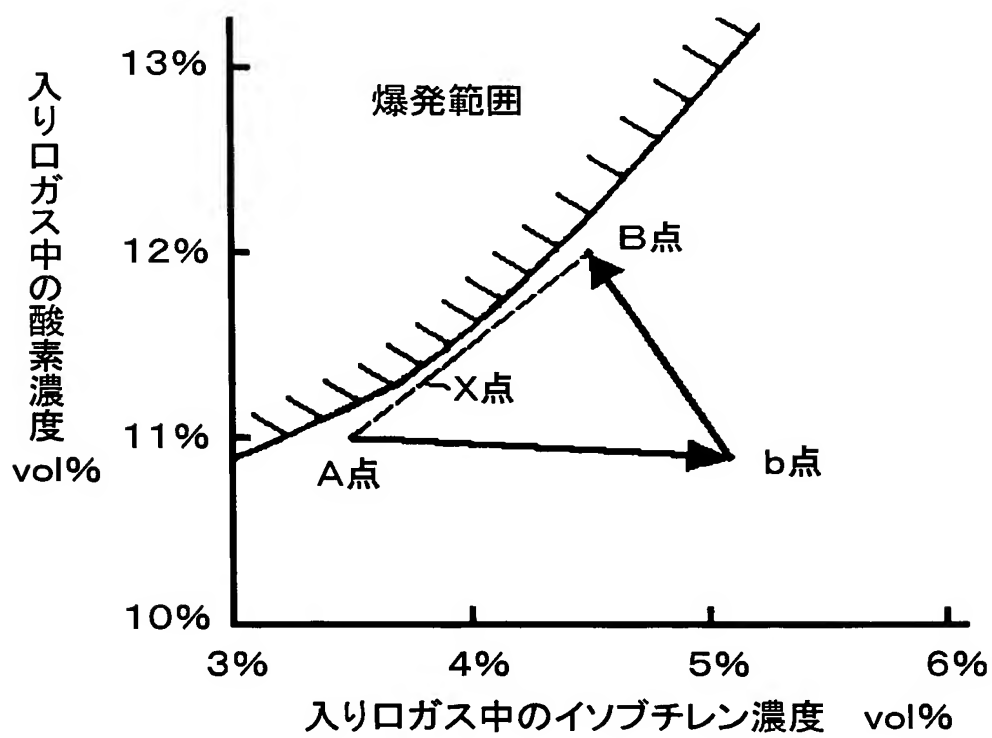
[図5]



[図6]

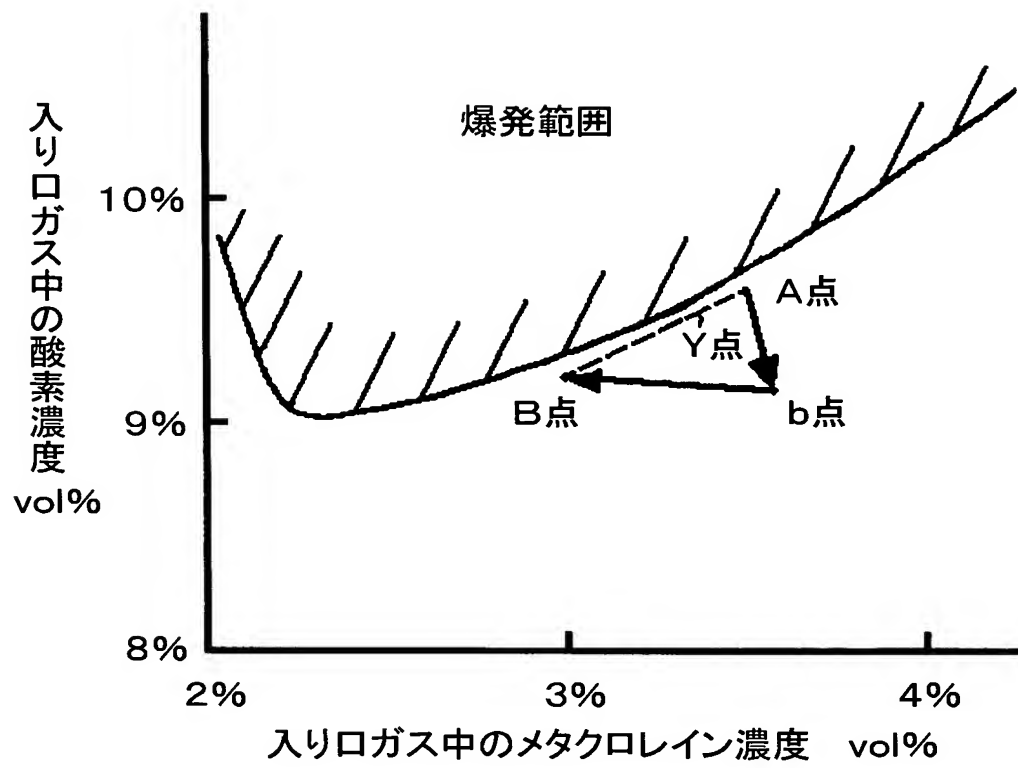


[図7]





[図8]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009826

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>7</sup> C07B33/00, 61/00, C07C47/22, 57/055		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> C07B33/00, 61/00, C07C47/22, 57/055		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Edited by Kagaku Daijiten Henshu Iinkai 'Kagaku Daijiten 7', Kyoritsu Shuppan Co., Ltd., Showa 37 Nen 8 Gatsu 5 Nichi, 1st edition, 2nd print, pages 59 to 60	1-6
X	Edited by CSJ: The Chemical Society of Japan, 'Kagaku Binran Oyo Hen', Maruzen Co., Ltd., Showa 50 Nen 6 Gatsu 10 Nichi, revised edition No.2, 2nd print, pages 1609 to 1611	1-6
X	Edited by CSJ: The Chemical Society of Japan, 'Kagaku Binran Oyo Hen', Maruzen Co., Ltd., Heisei 15 Nen 1 Gatsu 30 Nichi, 6th edition, pages 378 to 382	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 29 October, 2004 (29.10.04)		Date of mailing of the international search report 16 November, 2004 (16.11.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07B33/00, 61/00 C07C47/22, 57/055

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07B33/00, 61/00 C07C47/22, 57/055

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	化学大辞典編集委員会編「化学大辞典7」共立出版株式会社、昭和37年8月5日、初版第2刷、第59-60頁	1-6
X	社団法人日本化学会編「化学便覧応用編」丸善株式会社、昭和50年6月10日、改訂第2版第2刷、第1609-1611頁	1-6
X	社団法人日本化学会編「化学便覧応用化学編」丸善株式会社、平成15年1月30日、第6版、第378-382頁	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.10.2004

国際調査報告の発送日

16.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉住 和之

4H

9165

電話番号 03-3581-1101 内線 3443